



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Departamento de
Ingeniería Química



TEMA 1

Introducción a la geoquímica de las aguas subterráneas

Nuria Boluda Botella

1. Introducción a la geoquímica de las aguas subterráneas

1.1 Calidad de las aguas subterráneas

1.2 Muestreo y análisis químico de aguas subterráneas

1.3 Contaminación por intrusión marina: procesos implicados en la interacción agua dulce – agua salada – roca

1.1 Calidad de las aguas subterráneas

El agua en la naturaleza nunca se encuentra en estado puro:

- Aguas de lluvia:

CO₂, O₂, N₂ y otras partículas.
Poco mineralizadas.

- Aguas superficiales y subterráneas:

Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, NO₃⁻, Br⁻, SiO₂, Fe²⁺ ...
Disuelven sales contenidas en el terreno.
Aguas subterráneas más mineralizadas

1.1 Calidad de las aguas subterráneas

Denominación de las aguas según su contenido en sales (International Desalination Association, IDA)

Agua pura	$\text{TDS} < 500 \text{ mg/L}$
Agua de río de baja concentración	$500 \text{ mg/L} < \text{TDS} < 3.000 \text{ mg/L}$
Agua salobre	$3.000 \text{ mg/L} < \text{TDS} < 20.000 \text{ mg/L}$
Agua marina	$20.000 \text{ mg/L} < \text{TDS} < 50.000 \text{ mg/L}$
Salmuera	$\text{TDS} > 50.000 \text{ mg/L}$
Agua residual	Agua procedente de núcleos urbanos o de industrias.

TDS o STD = sólidos totales disueltos

1.1 Calidad de las aguas subterráneas

Clasificación geoquímica del agua: diagrama de Piper

Contiene dos zonas triangulares que representan, por separado, aniones y cationes y, otra romboidal, donde se refleja un tercer punto deducido de los que representan a los iones (figura posterior).

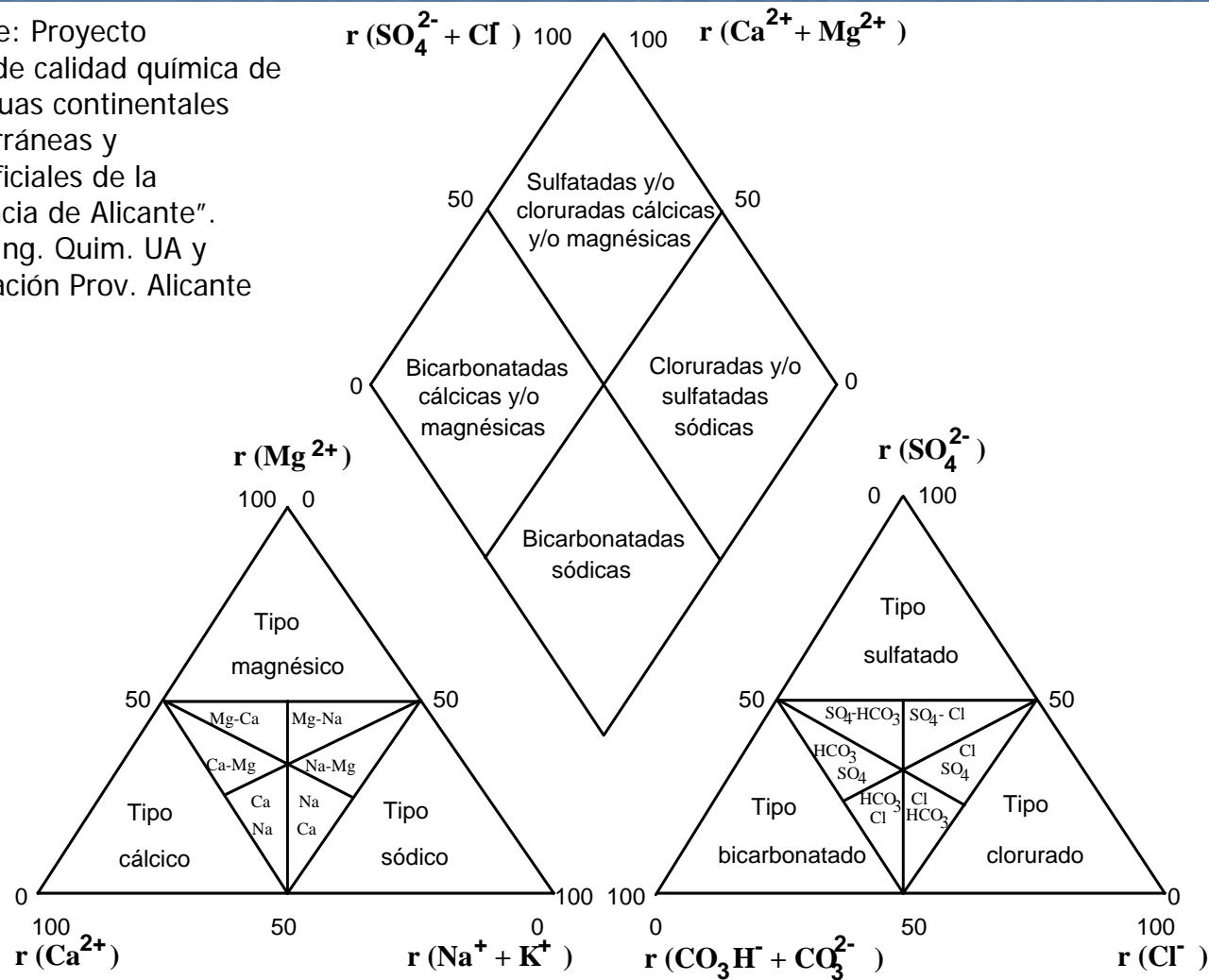
En el triángulo de cationes se representan los porcentajes de equivalentes de calcio, de magnesio y de sodio más potasio respecto al total de equivalentes de cationes. En el de aniones, los porcentajes de equivalentes de sulfatos, de cloruros y de bicarbonatos más carbonatos respecto al total de aniones.

Los puntos representados permiten clasificar las aguas mediante diversas combinaciones, definida cada una de ellas por los aniones y cationes mayoritarios en el agua.

1.1 Calidad de las aguas subterráneas

Diagrama de Piper

Fuente: Proyecto
"Red de calidad química de
las aguas continentales
subterráneas y
superficiales de la
provincia de Alicante".
Dep. Ing. Quim. UA y
Diputación Prov. Alicante



1.2 Muestreo y análisis químico de aguas subterráneas

- **Muestreo y conservación de muestras.**

Fuente: "Contaminación Ambiental". Orozco et al., 2003. Ed. Thomson

- **Análisis de aguas subterráneas.**

Fuente: Proyecto "Red de calidad química de aguas continentales..."
entre Dpto. Ingen. Quím. de la UA y la Excma. Diput. Prov. de Alicante

- **Fiabilidad de un análisis de agua.**

Fuente: Geochemistry, Groundwater and Pollution. Appelo and Postma,
2005. 2nd ed. Balkema

1.2 Muestreo y análisis químico de aguas subterráneas

Muestreo y conservación de muestras

- Tipos de muestreo para muestras acuosas
- Equipos utilizados en toma de muestras
- Precauciones en el muestreo
- Condiciones de almacenamiento

Fuente: "Contaminación Ambiental". Orozco et al., 2003. Ed. Thomson

1.2 Muestreo y análisis químico de aguas subterráneas

Tipos de muestreo para muestras acuosas

El principal requisito exigido a una muestra es que ésta debe ser representativa del lugar de origen; los principales tipos de muestreo para el caso de muestras acuosas son:

- *Muestras simples*: son aquellas muestras tomadas en un tiempo y lugar determinado para su análisis individual.
- *Muestras compuestas*: son las obtenidas por mezcla y homogeneización de muestras simples recogidas en el mismo punto y en diferentes tiempos.
- *Muestras integradas*: son las obtenidas por mezcla de muestras simples recogidas en puntos diferentes y simultáneamente.

1.2 Muestreo y análisis químico de aguas subterráneas

Tipos de muestreo para muestras acuosas

Como norma general, las muestras simples suelen ser poco representativas y sólo proporcionan información puntual de la situación en un momento y lugar dados, pudiendo ser utilizadas en estudios previos o muestras muy homogéneas.

La utilización de muestras compuestas es interesante en los casos en que las concentraciones de los analitos varían con el tiempo (la jornada de trabajo en un estudio de vertidos, depuradoras en las que las concentraciones de entrada y salida varían, etc.); si se utiliza este tipo de muestras compuestas, es importante combinarlas proporcionalmente al caudal con el que se recogen.

Las muestras integradas deben utilizarse en aquellos casos en que pueda existir variabilidad de la composición de la muestra a lo largo del área de muestreo (ríos o embalses, donde hay que considerar diversos factores como la profundidad, distancia a la orilla, etc.).

1.2 Muestreo y análisis químico de aguas subterráneas

Equipos utilizados en toma de muestras

- *Botellas toma-muestras*: se toma directamente mediante la botella o recipiente que se va a enviar al laboratorio o que se utilice para las determinaciones «in situ»; se emplean en la toma de muestras de redes de distribución, canales de riego, fuentes, pozos dotados de bomba de extracción, etc.
- *Botellas lastradas*: botellas de plástico o cristal, que se encuentran lastradas y unidas mediante una cuerda o cadena, la cual permite a la botella abrirse a la profundidad deseada; se utilizan en ríos, embalses, pozos sin bombas de extracción, etc.
- *Bailer*: son equipos con dos tapas y que a la profundidad deseada, estirando de una cuerda o tubo, se cierra tomando la muestra; se usa en el muestreo de aguas profundas (pozos, embalses, ríos, etc.).

1.2 Muestreo y análisis químico de aguas subterráneas

Equipos utilizados en toma de muestras

- *Coliwasa (Composite Liquid Waste Sampler)*: consiste en un tubo de cristal, plástico o metal, equipado con un cierre final que puede ser abierto cuando el tubo es introducido en el material que se quiere muestrear; se utiliza principalmente para muestrear líquidos que tienen varias fases inmiscibles.
- *Muestreadores automáticos*: existen dos variantes principales, los dependientes del tiempo (toman muestras discretas o compuestas, sin tener en cuenta las variaciones del caudal) y los dependientes del volumen (tienen en cuenta las variaciones de caudal).

1.2 Muestreo y análisis químico de aguas subterráneas

Precauciones en el muestreo

- *Compuestos inorgánicos:* se suelen utilizar preferentemente envases de plástico, ya que algunos cationes metálicos pueden dejar residuos adsorbidos sobre las paredes de los recipientes de vidrio. También en el caso de análisis de metales conviene acidificar la muestra con HNO_3 hasta $\text{pH} < 2$, para evitar la precipitación de los mismos.
- *Compuestos orgánicos:* se prefiere el uso de envases de vidrio, ya que las paredes de los recipientes de plástico pueden resultar porosas para algunos compuestos orgánicos volátiles (COV). El envase debe llenarse completamente, para evitar la pérdida de COV en los espacios vacíos y las muestras deben conservarse refrigeradas a 4°C (para evitar el crecimiento de microorganismos).
- *Análisis microbiológicos:* deben usarse envases desechables estériles, o bien envases reutilizables de vidrio que resistan altas temperaturas (180°C si se realiza una esterilización seca en horno, 120°C si se realiza una esterilización húmeda en autoclave).

1.2 Muestreo y análisis químico de aguas subterráneas

Condiciones de almacenamiento

El tiempo máximo de almacenamiento de la muestra antes de su análisis depende de los parámetros a determinar: así, por ejemplo, hay ciertos análisis que requieren su determinación lo antes posible (CO_2 , Cl_2 , DBO, O_2 , sulfitos, etc.), mientras que en otros casos el tiempo de almacenamiento puede ser prolongado (hasta 6 meses para análisis de cationes metálicos).

En general, se recomienda el almacenamiento de la muestra en condiciones refrigeradas (en torno a 4°C) y en oscuridad; en algunos casos concretos puede ser necesaria la adición de algunos conservantes químicos (por ejemplo, acetato de zinc para el análisis de sulfuros) o biocidas (para evitar la degradación de algunos analitos por parte de los microorganismos presentes).

1.2 Muestreo y análisis químico de aguas subterráneas

Análisis de aguas subterráneas

Se indican algunos de los métodos empleados en el análisis de parámetros físico-químicos. Los métodos analíticos utilizados son los recomendados por el "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (21th EDITION, 2005), que son prácticamente coincidentes con los métodos oficiales de análisis según la legislación española (B.O.E. nº 163 del 9 de Julio de 1987 y B.O.E. nº 223 del 17 de Julio de 1987).

Fuente: "Convenio específico para el mantenimiento de la red de control de la calidad química de las aguas continentales de la provincia de Alicante, entre la Excm. Diputación Provincial de Alicante, y la Universidad de Alicante.

1.2 Muestreo y análisis químico de aguas subterráneas

Análisis de aguas subterráneas, parámetros tales como:

- *pH:*

La medida del pH se lleva a cabo a temperatura ambiente con pH-metro xxx.

- *Conductividad:*

La medida de la conductividad se realiza a temperatura ambiente con un conductímetro xxx.

- *Oxígeno disuelto:*

Su determinación se realiza con un oxímetro xxx.

- *Turbidez:*

La turbidez se determina mediante turbidímetro xxx.

1.2 Muestreo y análisis químico de aguas subterráneas

Fiabilidad de un análisis de agua

Una condición básica que debe cumplirse es que la disolución debe ser eléctricamente neutra y por tanto debe verificarse que:

$$\sum \text{cationes (meq/L)} = \sum \text{aniones (meq/L)} \quad (1)$$

La exactitud de un análisis de iones mayoritarios puede ser estimada a partir de la condición de Electro Neutralidad (E.N.)

$$\% \text{ E.N.} = \frac{\left| \sum \text{cationes (meq / L)} - \left| \sum \text{aniones (meq / L)} \right| \right|}{\sum \text{cationes (meq / L)} + \left| \sum \text{aniones (meq / L)} \right|} \cdot 100 \quad (2)$$

En la mayoría de los laboratorios los valores de E.N. se encuentran por encima del 2% pero si las desviaciones son superiores al 5% deben revisarse los métodos de muestreo y los procedimientos analíticos.

Fuente: Geochemistry, Groundwater and Pollution. Appelo and Postma, 2005. 2nd ed. Balkema

1.2 Muestreo y análisis químico de aguas subterráneas

Fiabilidad de un análisis de agua

Si $CE < 2000 \mu\text{S/cm}$, se puede contrastar los resultados del balance eléctrico si se aplica la siguiente expresión:

$$\sum \text{cationes (meq/L)} = \sum \text{aniones (meq/L)} = \frac{CE}{100} \quad (3)$$

Uno de los errores más comunes se produce en el balance aniónico. En aguas bicarbonatadas, la presión parcial a la que están sometidas las aguas en el interior del acuífero es muy superior a la atmosférica. Cuando se produce el muestreo, el agua tiende a alcanzar un nuevo equilibrio con la presión de dióxido de carbono de la atmósfera. Se producirá la liberación de CO_2 , dando lugar a la precipitación de carbonatos.

1.3 Contaminación por intrusión marina



Fuente: Instituto Geológico y Minero de España (IGME)

1.3 Contaminación por intrusión marina



Fuente: Instituto Geológico y Minero de España (IGME)

1.3 Contaminación por intrusión marina



Fuente: Instituto Geológico y Minero de España (IGME)

1.3 Contaminación por intrusión marina

Limitaciones en los usos del agua debidas a la degradación de su calidad por diversos contaminantes.

Contaminante	Proceso de consumo						
	Agua potable	Vida acuática, pesquerías	Uso recreativo	Regadíos	Uso industrial	Energía y refrigeración	Transporte
Patógenos	xx	0	xx	x	xx†	na	na
Sólidos en suspensión	xx	xx	xx	x	x	x‡	xx§
Materia orgánica	xx	x	xx	+	xx¶	x††	na
Algas	x††,‡‡	x§§	xx	+	xx¶	x††	x¶¶
Nitrato	xx	x	na	+	xx†	na	na
Sales†††	xx	xx	na	xx	xx‡‡‡	na	na
Elementos traza	xx	xx	x	x	x	na	na
Oligoelementos	xx	xx	x	x	x	na	na
Microcontaminantes orgánicos	xx	xx	x	x	?	na	na
Acidificación	x	xx	x	?	x	x	na

- xx Alteración pronunciada que implica tratamiento intensivo del agua o excluye los usos deseados.
- x Alteración menor.
- 0 Ausencia de alteración.
- na No aplicable.
- + La mala calidad del agua resulta beneficiosa para este uso específico.
- ? Efectos sin evaluar totalmente.

- † Industrias alimentarias.
- ‡ Abrasión.
- § Depósitos de sedimentos en canales.
- ¶ Industrias electrónicas.
- †† Obstrucción de filtros.
- ‡‡ Olor, sabor.
- §§ En embalses de peces se aceptan niveles superiores de biomasa de algas.
- ¶¶ Crecimiento de jacintos de agua (*Eichhomia crassipes*).
- ††† Boro, flúor, incluidos, etc.
- ‡‡‡ Ca, Fe, Mn en industrias textiles, etc.

1.3 Contaminación por intrusión marina

Principales parámetros que influyen en la calidad de las aguas dulces a escala global

Asunto	Masa de agua			
	Ríos	Lagos	Embalses	Aguas subterráneas
Patógenos	xxx	x†	x†	x
Sólidos en suspensión	xx	na	x	na
Materia orgánica en descomposición‡	xxx	x	xx	x
Eutrofización§	x	xx	xxx	na
Nitrato como contaminante	x	0	0	xxx
Salinidad	x	0	x	xxx
Elementos traza	xx	xx	xx	xx¶
Oligoelementos	xxx	xx	xx	xxx¶
Acidificación	x	xx	xx	0
Modificación de los regímenes hidrológicos††	xx	x		x

xxx Deterioro grave o global.

xx Deterioro importante.

x Deterioro ocasional o regional.

0 Escaso deterioro.

na No aplicable.

† Sobre todo en masas de agua pequeñas o poco profundas.

‡ Otros no provocados por producción acuática primaria.

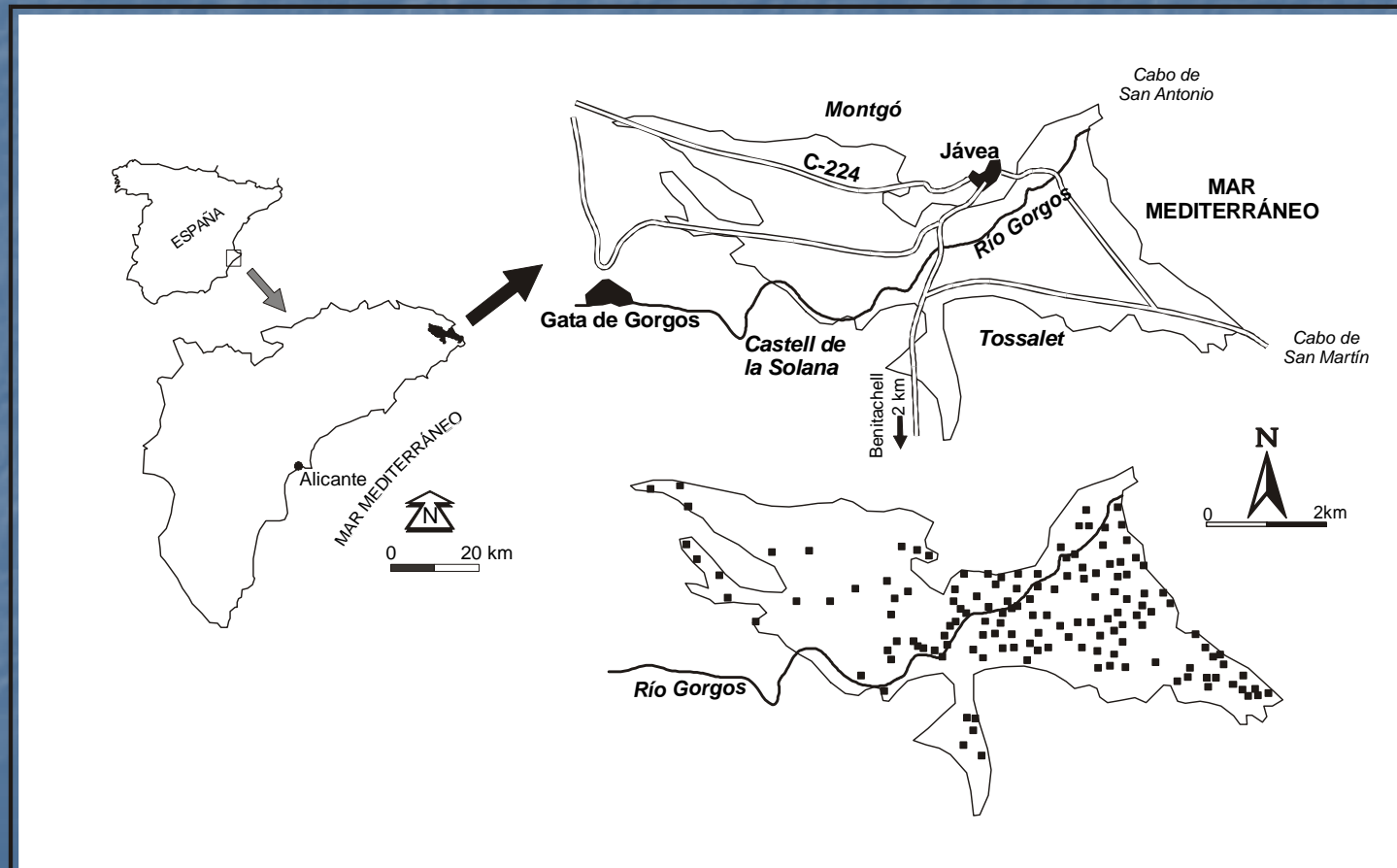
§ Algas y macrofitos.

¶ De vertederos, escoria de minas.

†† Trasvase de agua, embalsado, extracción excesiva, etc.

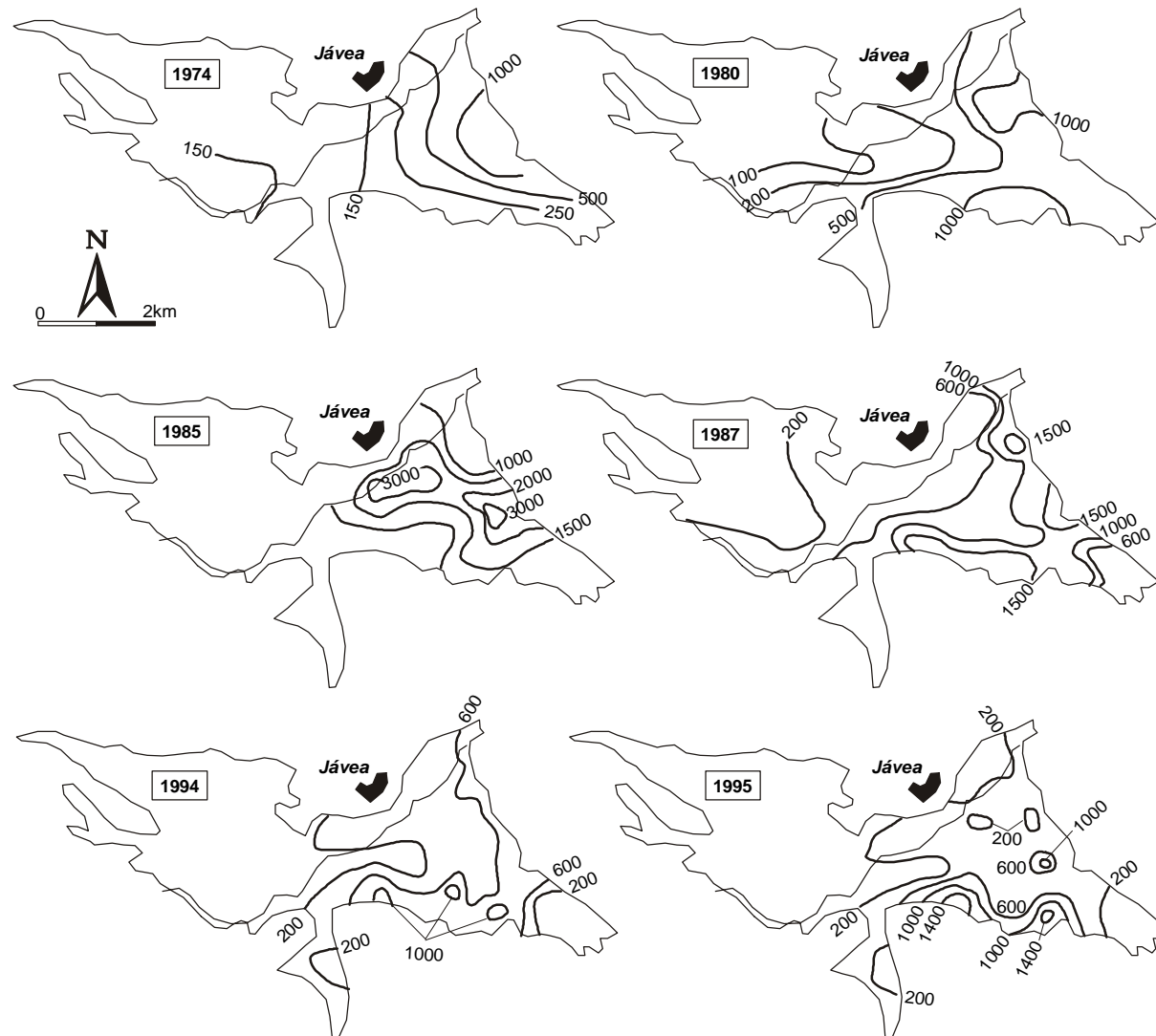
1.3 Contaminación por intrusión marina

Estudio hidroquímico del acuífero Cuaternario de Jávea



1.3 Contaminación por intrusión marina

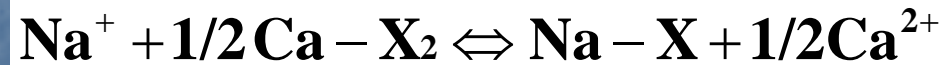
Evolución de
[Cl⁻] en el
acuífero
Cuaternario
de Jávea.



1.3 Contaminación por intrusión marina

Procesos implicados en la interacción agua dulce – agua salada – roca

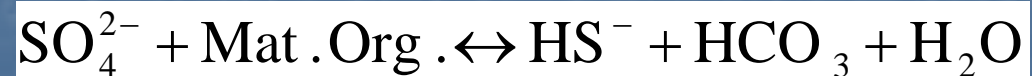
Procesos de intercambio catiónico



Procesos de formación de pares iónicos



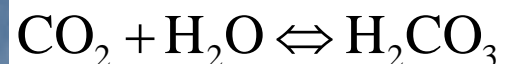
Procesos de reducción de sulfatos



1.3 Contaminación por intrusión marina

Procesos implicados en la interacción
agua dulce – agua salada – roca

Sistema CaCO_3 - H_2O - CO_2



Sistema $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - H_2O

